

Best Available Copy

PCT/JP2004/011743

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

10.8.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 8月12日
Date of Application:

出願番号 特願2003-292194
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2003-292194]

REC'D 24 SEP 2004
WIPO PCT

出願人 株式会社NEOMAX
Applicant(s):

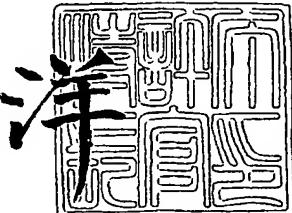
Best Available Copy

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 9月 9日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

九月九日



出証番号 出証特2004-3081133

【書類名】 特許願
【整理番号】 SS03169A
【提出日】 平成15年 8月12日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C22C 38/00
【発明者】
【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号 住友特殊金属株式会社 山崎製作所内
【氏名】 富澤 浩之
【発明者】
【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号 住友特殊金属株式会社 山崎製作所内
【氏名】 松浦 裕
【特許出願人】
【識別番号】 000183417
【氏名又は名称】 住友特殊金属株式会社
【代理人】
【識別番号】 100101683
【弁理士】
【氏名又は名称】 奥田 誠司
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 082969
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9908800

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

主相が $R_2T_{14}B$ 型化合物相を含む希土類焼結磁石であって、

27質量%以上32質量%以下の範囲内のR (Nd、Pr、TbおよびDyからなる群から選択される少なくとも1種の希土類元素であって、NdまたはPrの少なくとも一方を必ず含む)と、

60質量%以上73質量%以下の範囲内のT (Fe、または、FeとCoとの混合物)と、

0.85質量%以上0.98質量%以下の範囲内のQ (B、または、BとCとの混合物であり、質量%の計算においては原子数基準でBに換算される。)と、

0質量%超0.3質量%以下のZrと、

2.0質量%以下の添加元素M (Al、Cu、Ga、InおよびSnからなる群から選択される少なくとも1種の元素)と、

不可避不純物と、

を含む、希土類焼結磁石。

【請求項2】

Qの集積相を実質的に有しない請求項1に記載の希土類焼結磁石。

【請求項3】

前記添加元素はGaを含み、0.01質量%以上0.08質量%以下の範囲内のGaを含む、請求項1または2に記載の希土類焼結磁石。

【請求項4】

0.95質量%以下の範囲内のQを含む、請求項3に記載の希土類焼結磁石。

【請求項5】

減磁曲線における角形比 (H_k/H_{cJ}) が0.9以上である、請求項1から4のいずれかに記載の希土類焼結磁石。

【請求項6】

主相が $R_2T_{14}B$ 型化合物相を含む希土類焼結磁石用の原料合金であって、

27質量%以上32質量%以下の範囲内のR (Nd、Pr、TbおよびDyからなる群から選択される少なくとも1種の希土類元素であって、NdまたはPrの少なくとも一方を必ず含む)と、

60質量%以上73質量%以下の範囲内のT (Fe、または、FeとCoとの混合物)と、

0.85質量%以上0.98質量%以下の範囲内のQ (B、または、BとCとの混合物)と、

0質量%超0.3質量%以下のZrと、

2.0質量%以下の添加元素 (Al、Cu、Ga、InおよびSnからなる群から選択される少なくとも1種の元素)と、

不可避不純物と、

を含む、希土類合金。

【請求項7】

Qの集積相を実質的に有しない請求項6に記載の希土類合金。

【請求項8】

前記添加元素はGaを含み、0.01質量%以上0.08質量%以下の範囲内のGaを含む、請求項6または7に記載の希土類合金。

【請求項9】

0.95質量%以下の範囲内のQを含む、請求項8に記載の希土類合金。

【書類名】明細書

【発明の名称】R-T-B系焼結磁石および希土類合金

【技術分野】

【0001】

本発明は、R-T-B系焼結磁石およびその原料合金に関する。

【背景技術】

【0002】

高性能永久磁石として代表的なR-T-B系焼結磁石（「ネオジム・鉄・ボロン系焼結磁石」と呼ばれることがある。）は、優れた磁気特性を有することから、各種モータ、アクチュエータなど様々な用途に使用されている。

【0003】

R-T-B系焼結磁石は、主にR₂Fe₁₄B型結晶構造を有する化合物からなる主相（R₂Fe₁₄B化合物相）、Rリッチ相、およびBリッチ相から構成されている。R-T-B系焼結磁石の基本的な組成は、例えば、特許文献1および2に記載されている。R-T-B系焼結磁石は種々の磁石の中で最も高い最大磁気エネルギー積を有するものの、さらなる高性能化、特に、残留磁束密度の向上が望まれている。例えば、残留磁束密度を1%向上できるだけも工業的な価値は高い。

【0004】

焼結磁石の残留磁束密度を高めるためには、焼結磁石の密度（「焼結密度」ということがある。）を真密度に近づけることが必要である。そこで、R-T-B系焼結磁石の密度を向上するために、焼結温度を高くする、あるいは、焼結時間を長くすると、焼結密度は上昇するものの、結晶粒が粗大になり、保磁力が低下するという問題が生じる。特に、局所的に巨大な結晶粒（主相）が形成される「異常粒成長」が起こると、減磁曲線における角形比（H_k / H_c J）が低下し、実用上支障が生じる。

【0005】

すなわち、R-T-B系焼結磁石の保磁力を犠牲にすることなく焼結密度を高めることは困難であり、また、性能のバランスが取れる焼結条件が見つかったとしても、そのマージンは狭く、性能の優れたR-T-B系焼結磁石を工業的に安定に製造することは非常に困難であった。

【0006】

特許文献3および4には、TiやZrなどの硼化物を生成する元素を添加し、粒界に硼化物を析出させることによって、異常粒成長を抑制する技術が開示されている。特許文献3および4に記載されている方法によると、結晶粒径が過大になるのを抑制しつつ、すなわち保磁力の低下を抑制しつつ、焼結密度を高めることができる。

【特許文献1】米国特許第4,770,723号明細書

【特許文献2】米国特許第4,792,368号明細書

【特許文献3】特開昭61-295355号公報

【特許文献4】特開2002-75717号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、上記特許文献3および4に記載されている方法によると、焼結磁石中に、磁力を有しない硼化物相（Bリッチ相）が存在するために、磁性をつかさどる主相（R₂T₁₄B型化合物相）の体積比率が低下する結果、残留磁束密度が低下する。

【0008】

本発明はかかる諸点に鑑みてなされたものであり、本発明の目的は、保磁力の低下を抑制し、且つ、主相の体積比率の低下を抑制することによって残留磁束密度を向上させたR-T-B系焼結磁石を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の希土類焼結磁石は、主相が $R_2T_{14}B$ 型化合物相を含む希土類焼結磁石であって、27質量%以上32質量%以下の範囲内のR（Nd、Pr、TbおよびDyからなる群から選択される少なくとも1種の希土類元素であって、NdまたはPrの少なくとも一方を必ず含む）と、60質量%以上73質量%以下の範囲内のT（Fe、または、FeとCoとの混合物）と、0.85質量%以上0.98質量%以下の範囲内のQ（B、または、BとCとの混合物であり、質量%の計算においては原子数基準でBに換算される。）と、0質量%超0.3質量%以下のZrと、2.0質量%以下の添加元素M（Al、Cu、Ga、InおよびSnからなる群から選択される少なくとも1種の元素）と、不可避不純物とを含む。

【0010】

ある実施形態において、Qの集積相を実質的に有しない。

【0011】

ある実施形態において、前記添加元素はGaを含み、0.01質量%以上0.08質量%以下の範囲内のGaを含む。

【0012】

ある実施形態において、0.95質量%以下の範囲内のQを含む。

【0013】

ある実施形態において、減磁曲線における角形比（ H_k/H_{cJ} ）が0.9以上である。

【0014】

本発明の希土類合金は、主相が $R_2T_{14}B$ 型化合物相を含む希土類焼結磁石用の原料合金であって、27質量%以上32質量%以下の範囲内のR（Nd、Pr、TbおよびDyからなる群から選択される少なくとも1種の希土類元素であって、NdまたはPrの少なくとも一方を必ず含む）と、60質量%以上73質量%以下の範囲内のT（Fe、または、FeとCoとの混合物）と、0.85質量%以上0.98質量%以下の範囲内のQ（B、または、BとCとの混合物）と、0質量%超0.3質量%以下のZrと、2.0質量%以下の添加元素（Al、Cu、Ga、InおよびSnからなる群から選択される少なくとも1種の元素）と、不可避不純物とを含む。

【0015】

ある実施形態において、Qの集積相を実質的に有しない。

【0016】

ある実施形態において、前記添加元素はGaを含み、0.01質量%以上0.08質量%以下の範囲内のGaを含む。

【0017】

ある実施形態において、0.95質量%以下の範囲内のQを含む。

【発明の効果】

【0018】

本発明によると、硼化物相を生成させることなく、異常粒成長を抑制することができるので、保磁力の低下を抑制し、且つ、残留磁束密度を向上させたR-T-B系焼結磁石が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

本発明者は、B含有率が0.98質量%以下の $R_2T_{14}B$ 系希土類焼結磁石に、0.3質量%以下のZrを添加することによって、硼化物相を生成させることなく、異常粒成長を抑制することができることを見出し、本発明を想到するに至った。

【0020】

本発明の実施形態による $R_2T_{14}B$ 系希土類焼結磁石は、27質量%以上32質量%以下の範囲内の希土類元素R（Nd、Pr、TbおよびDyからなる群から選択される少なくとも1種の希土類元素であって、NdまたはPrの少なくとも一方を必ず含む）と、60質量%以上73質量%以下の範囲内のT（Fe、または、FeとCoとの混合物）と、

0.85質量%以上0.98質量%以下の範囲内のBと、0質量%超0.3質量%以下のZrと、2.0質量%以下の添加元素M（Al、Cu、Ga、InおよびSnからなる群から選択される少なくとも1種の元素）と、不可避不純物とを含む。

【0021】

Rは希土類元素であって、Nd、Pr、Dy、Tbのうち少なくとも1種から選択される。ただし、Rは、NdまたはPrのいずれか一方を必ず含む。好ましくは、Nd-Dy、Nd-Tb、Nd-Pr-Dy、またはNd-Pr-Tbで示される希土類元素の組合わせを用いる。希土類元素のうち、DyやTbは、特に保磁力の向上に効果を発揮する。また、Rは純元素でなくてもよく、工業上入手可能な範囲で、製造上不可避な不純物を含有するものでも差し支えない。含有率は、27質量%未満では高磁気特性、特に高保磁力が得られず、32質量%を超えると残留磁束密度が低下するため、27質量%以上32質量%以下とする。

【0022】

Tは、Feを必ず含み、その一部、好ましくは50%以下をCoで置換することができる。また、FeやCo以外の少量の遷移金属元素を含有することができる。Coは温度特性の向上、耐食性の向上に有効であり、通常は、10質量%以下のCoおよび残部Feの組合わせで用いる。含有率は、60質量%未満では残留磁束密度が低下し、73質量%を超えると保磁力の低下を来たすので、63質量%以上73質量%以下とする。

【0023】

Zrは、本発明の必須元素である。以下に実験例を示して説明するように、Zrは特有の効果を発揮する。Zrは主相の希土類サイトを置換して固溶し、結晶成長速度を低下させることによって、異常粒成長を抑制する。すなわち、特許文献3および4に記載されているように、異常粒成長を抑制するためには硼化物が必要であるという従来の技術常識に反し、硼化物を析出させなくても異常粒成長を抑制できる、ということを本発明者が始めて知見した。Zrを添加することによって、残留磁束密度を低下させる要因となる硼化物相を必要とせず、従来の組成では異常粒成長が起こるような温度および/または時間で焼結することが可能となり、微細組織を維持したまま焼結密度を高めることができる。本発明の実施形態によると、正方晶R₂T₁₄B型結晶構造を有する主相が磁石体積の90%以上を占め、かつBリッチ相（Q集積相：例えばR_{1.1}Fe₄B₄相）を実質的に含まない組織が得られる。

【0024】

ただし、Zr含有率が0.3質量%を超えると、残留磁束密度が低下するので、その含有率は0.3質量%以下とする。また、過剰のBが存在すると硼化物相が形成されるので、硼化物相の形成を抑制するためにBの含有率を0.98質量%以下とする。なお、Bの一部をCに置換することができる。B、または、BとCとの混合物をQとしてあらわすと、Qの含有率（質量%）の計算においては、Bの一部を置換したCを原子数基準でBに換算して求めればよい。

【0025】

添加元素Mは、Al、Cu、Ga、InおよびSnのうちの少なくとも1種の元素である。添加量は2.0質量%以下が好ましい。2.0質量%を超えると残留磁束密度が低下するためである。

【0026】

添加元素の中でもGaは特有の効果を発揮する場合がある。後に実験例を示して説明するように、Zrを添加した組成において、B（Q）の含有率が低くなると軟磁性のR₂T₁₇化合物が生成され、保磁力および残留磁束密度が低下することがある。このような組成範囲においてGaを極微量添加すると、軟磁性相の生成が抑制され、B含有率の広い範囲で保磁力および残留磁束密度が高い希土類焼結磁石が得られる。Gaの添加による効果は、B（Q）の含有率が0.95質量%以下の場合に顕著である。なお、Ga含有率が0.01質量%未満では上記の効果が得られないことがあり、また、分析による管理が困難となる。一方、Ga含有率が0.08質量%を超えると、残留磁束密度Brの低下を招く場

合があるため好ましくない。

【0027】

本発明では、上記元素以外に不可避的不純物を許容することができる。例えば、Feの原料から混入するMn、Crや、Fe-B(フェロボロン)から混入するAl、Siや、製造工程上不可避的に混入するH、NおよびOなどである。

【0028】

また、焼結磁石においては、酸素：0.5質量%以下、窒素：0.2質量%以下、水素：0.01質量%以下であることが好ましい。このように酸素、窒素、および水素濃度の上限を制限することにより、主相比率を高めることができ、残留磁束密度Brを高めることができる。

【0029】

本発明による実施形態のR-T-B系焼結磁石は公知の方法で製造され得る。例えば以下の方法で製造することができる。

【0030】

まず、所定の組成を有する母合金の溶湯を例えば高周波溶解法で作製し、この溶湯を冷却・凝固して合金(凝固合金)を作製する。母合金の組成は、凝固合金が上記の希土類焼結磁石の組成となるように調整する。合金(凝固合金)の製造は、公知の一般的な方法を採用して行うことができる。各種の合金製造方法の中でも、ストリップキャスト法が好適に用いられる。ストリップキャスト法によれば、例えば厚さ0.1mm～5mm程度の合金鋳片を得ることができる。ストリップキャスト法の代わりに、遠心鋳造法を採用しても良い。また、溶解・合金化の工程に代えて、直接還元拡散法を用いて合金を作製しても良い。

【0031】

得られた合金を公知の方法によって平均粒径1～10μmに粉碎する。このような合金の粉末は、粗粉碎工程と微粉碎工程の2種類の粉碎を行うことによって好適に作製され得る。粗粉碎は、水素吸蔵粉碎法や、ディスクミルなどを用いた機械的粉碎法によって行うことができる。また、微粉碎は、ジェットミル粉碎法、ボールミル、アトライターなどの機械的粉碎法によって行うことができる。

【0032】

上記の粉碎によって得られた微粉碎粉は、公知の成形技術を用いて様々な形状の成形体に成形される。成形は、磁場中圧縮成形法を用いて行うことが一般的であるが、パルス配向した後静水圧成形やゴムモールド内で成形する方法を用いて行っても良い。

【0033】

成形時の給粉の能率、成形密度の均一化、成形時の離型性などを向上させるために、脂肪酸エステルなどの液状潤滑剤やステアリン酸亜鉛などの固状潤滑剤を微粉碎前の粉末および/または微粉碎後の粉末に添加してもよい。添加量は、合金粉末100重量部に対して、0.01重量部～5重量部が好ましい。

【0034】

成形体は、公知の方法によって焼結することができる。焼結温度は1000℃～1180℃、焼結時間は1～6時間程度が好ましい。本発明による実施形態の合金はZrの添加により従来よりも高い温度で焼結することができるので、従来は温度ばらつきなどを考慮すると量産には採用することが困難であった、例えば、1100℃以上の焼結温度を採用することができる。焼結後の焼結体には、必要に応じて熱処理(時効処理)を施す。熱処理条件は、例えば、温度400℃～600℃、時間1～8時間程度が好ましい。

【0035】

以下、実験例を示して本発明を更に詳細に説明する。

【0036】

(実験例1)

表1に示す各組成の磁石(試料1～6)を以下の手順で作製した。なお、表1に示した組成は、得られた焼結磁石の分析値であり、母合金の組成とは異なる。組成分析は、島津

製作所製 I C P および堀場製作所製ガス分析装置を用いて公知の方法で行った。

【0037】

本実験例の試料におけるBの含有量は、いずれの試料についても、R量およびT量に対する化学量論量にほぼ一致する。また、添加元素Mを無視して各相の体積比率を計算すると、主相 ($N_{d2}Fe_{14}B$ 化合物相) : 94.4%、Rリッチ相: 2.5%、Bリッチ相: 0.1%、R酸化物相 ($N_{d2}O_3$) : 3.0%となる。

【0038】

所定の組成の母合金の溶湯を調製し、ストリップキャスト法を用いて、厚さが0.2から0.4 mm程度合金鋳片を作製した。

【0039】

得られた合金鋳片を常温で絶対圧力 0.2 MPa の水素雰囲気で 2 時間保持し、合金に水素を吸収させた。

【0040】

水素吸収した合金を真空中にて約 600°C で 3 時間保持した後、室温まで冷却した。

【0041】

得られた合金は水素脆化により崩壊しているが、これをふるいに掛けることによって解碎し、粒径が 425 μm 以下の粗粉末を得た。

【0042】

得られた粗粉末をジェットミル粉碎装置を用いて、窒素ガス雰囲気中で微粉碎した。得られた粉末の平均粒径は、いずれの試料についても、F S S S 測定で 3.2 μm 以上 3.5 μm 以下の範囲であった。

【0043】

得られた粉末をプレス成形することによって、成形体を得た。ここでは、約 1 T (テスラ) の直角磁界を印加しながら、196 MPa の圧力で成形した。

【0044】

得られた成形体を種々の温度条件で約 2 時間焼結することによって、焼結体を得た。

【0045】

得られた焼結体を Ar 雰囲気中、550°C で 2 時間の時効処理を施したものを、それぞれ焼結磁石の試料とし、磁気特性を評価した。

【0046】

さらに、400°C にて不活性雰囲気で熱消磁した後、金属組織観察および化学分析を行った。

【0047】

【表1】

(質量%)

試料	Nd	Fe	Co	Al	Cu	Ga	M	B	O	C	N
No. 1	29.5	66.6	0.88	0.15	0.10	0.00	0.00	0.95	0.39	0.05	0.010
No. 2	29.7	66.8	0.89	0.15	0.10	0.03	Ti:0.10	0.95	0.40	0.05	0.008
No. 3	29.6	66.7	0.88	0.16	0.10	0.03	V:0.10	0.94	0.40	0.06	0.009
No. 4	29.6	66.8	0.88	0.15	0.10	0.03	Zr:0.10	0.95	0.38	0.05	0.008
No. 5	29.7	66.7	0.90	0.15	0.10	0.03	Nb:0.10	0.95	0.39	0.05	0.010
No. 6	29.7	66.8	0.89	0.15	0.10	0.03	Mo:0.10	0.95	0.39	0.06	0.010

【0048】

図1に各試料の減磁曲線を示す。ここで用いた試料の焼結条件は、1120°C、2時間である。

【0049】

図1から明らかなように、添加元素Mを含まない試料1の角形性は著しく悪い。これは、以下に説明するように、試料1にとって、1120℃は焼結温度として高すぎるために、異常粒成長が起きたためである。添加元素Mとして、Ti、V、NbおよびMoを添加した試料2、3、5および6は、試料1よりも良好な角形性を有しているものの、Zrを添加した試料4には及ばない。試料4の減磁曲線の角形性は非常に良好である。この結果から、Zrが特異な効果を発揮していることがわかる。

【0050】

次に、図2を参照しながら、試料1と試料4について、焼結温度と磁気特性との関係を説明する。図2は、横軸に焼結温度とり、縦軸に、上から順に、角形比(H_k/H_{cJ})、保磁力 H_{cJ} 、および残留磁束密度 B_r をとったグラフである。角形性の指標としてここで用いた角形比(H_k/H_{cJ})の H_k は、磁化が残留磁束密度 B_r の90%となるときの外部磁界の値を示す。図2に示したグラフから、Zrを添加した試料4(図中△)は添加元素を含まない試料1に比べ、良好な磁気特性が得られる焼結温度範囲の上限が約20℃上昇していることがわかる。その結果、焼結温度を1120℃(1393K)としても、角形比は0.9以上あり、非常に良好な角形性を有している。

【0051】

次に、表2を参照しながら、焼結温度、角形性および異常粒成長の関係を説明する。なお、表2中の粒径欄の○は異常粒成長が無いことを示し、×は異常粒成長が有ることを示している。表2から分かるように、添加元素を含まない試料1は既に1100℃で異常粒成長が見られるとともに角形比(H_k/H_{cJ})の値も低いのに対し、Zrを添加した試料4では1120℃でも異常粒成長は認められず、且つ、角形比も0.9以上の高い値を有している。また、試料2、3、5および6の結果からわかるように、他の添加元素(Ti、V、NbおよびMo)も1110℃までは、異常粒成長を抑制する効果を有し、高い角形比を維持できるものの、1120℃の結果をみると明らかなように、その効果は、Zrには及ばない。

【0052】

【表2】

試料	1040℃		1060℃		1080℃		1100℃		1120℃	
	粒径	H_k/H_{cJ}								
No.1	○	0.966	○	0.967	○	0.965	×	0.880	×	0.086
No.2	○	0.977	○	0.978	○	0.975	○	0.975	×	0.529
No.3	○	0.968	○	0.961	○	0.970	○	0.962	×	0.871
No.4	○	0.972	○	0.969	○	0.972	○	0.979	○	0.908
No.5	○	0.974	○	0.980	○	0.972	○	0.967	×	0.488
No.6	○	0.974	○	0.982	○	0.979	○	0.975	×	0.307

粒径：○は異常粒成長無し、×は異常粒成長有り

【0053】

次に、異なる温度で焼結した試料1および試料4の金属組織を偏光顕微鏡で観察した結果を図3から図8に示す。図3から図5は、試料1を1080℃、1100℃および1120℃で焼結した場合、図6から図8は、試料4を1080℃、1100℃および1120℃で焼結した場合の観察結果を示している。

【0054】

試料1では、図3からわかるように、1080℃では異常粒成長はみられず、微細な結

晶粒からなる良好な金属組織が形成されている。これに対し、焼結温度が1100℃の場合、図4からわかるように、既に異常粒成長によって生成された巨大な組織が観察されている。焼結温度が1120℃の図5では、さらに多くの巨大組織が観察されている。

【0055】

一方、Zrを添加した試料4では、図6から図8からわかるように、異常粒成長が抑制されており、図8に示す焼結温度が1120℃の場合でも、実質的に巨大組織は認められない。

【0056】

次に、図9から図13にそれぞれ試料2から6の焼結磁石（焼結温度1040℃）のEPMAによる反射電子像（BEI：各図中の左上）、および、組成像（Nd（図中右上）、B（図中左下）および添加元素M（図中右下））を示す。いずれの試料もBの含有率が0.95質量%と低いため、Bの集積相（偏析）は認められず、硼化物が形成されていないことが分かる。また、添加量が0.1質量%の添加元素M（Ti、V、NbおよびMo）の集積相も認められない。なお、原子量が比較的小さいTiについては若干の偏析が認められる。

【0057】

この結果から分かるように、Bの含有量が少なく、且つ、添加元素Mの添加量が微量であれば、硼化物が析出しないことがわかる。さらに重要なことは、異常粒成長を抑制するためには硼化物が必要であるという従来の技術常識に反し、硼化物を析出させなくても異常粒成長を抑制できる、ということがわかったことである。

【0058】

このように、本発明によると、B含有量が少ない組成にZrを添加することによって、硼化物相を生成させることなく、異常粒成長を抑制することができる。従って、保磁力保磁力の低下を抑制し、且つ、主相の体積比率の低下を抑制することによって残留磁束密度を向上させたR-T-B系焼結磁石を得ることができる。

【0059】

（実験例2）

表3に示す組成の磁石を実験例1と同様の方法で作製した。ただし、ここでは焼結磁石中に含まれる酸素量を低減するために、微粉碎工程における雰囲気ガス中の酸素濃度を50ppm以下に管理した。このようにして得られた試料7～20を種々の焼結温度で焼結することによって得られた磁石を評価した結果を表4に示す。表4に示す各項目の評価は実験例1と同様の方法で行った。

【0060】

【表3】

(質量%)

試料	Nd	Fe	Co	Al	Cu	Zr	Ga	B	O	C	N
No.7	29.3	67.3	0.88	0.16	0.09	-	-	1.02	0.22	0.06	0.011
No.8	29.4	67.3	0.87	0.15	0.10	-	-	0.98	0.21	0.05	0.010
No.9	29.2	67.4	0.88	0.15	0.09	-	-	0.96	0.22	0.06	0.010
No.10	29.2	67.4	0.88	0.16	0.09	-	-	0.94	0.22	0.06	0.011
No.11	29.2	67.4	0.89	0.16	0.10	-	-	0.90	0.21	0.07	0.010
No.12	29.3	67.2	0.87	0.16	0.10	0.10	-	1.02	0.22	0.06	0.011
No.13	29.2	67.4	0.90	0.15	0.10	0.08	-	0.99	0.22	0.06	0.010
No.14	29.1	67.3	0.88	0.16	0.09	0.09	-	0.96	0.22	0.07	0.010
No.15	29.2	67.5	0.89	0.16	0.09	0.09	-	0.93	0.21	0.06	0.011
No.16	29.2	67.4	0.89	0.17	0.09	0.08	-	0.91	0.21	0.06	0.011
No.17	29.3	67.4	0.88	0.12	0.10	0.09	0.04	0.97	0.22	0.05	0.009
No.18	29.3	67.4	0.89	0.11	0.10	0.09	0.04	0.95	0.22	0.06	0.009
No.19	29.2	67.5	0.89	0.14	0.10	0.08	0.04	0.93	0.21	0.06	0.010
No.20	29.3	67.5	0.88	0.12	0.10	0.09	0.04	0.91	0.21	0.06	0.011

【0061】

【表4】

試料	集積相有無		1020°C		1040°C		1060°C		1080°C	
	B	Zr	粒径	Hk/HcJ	粒径	Hk/HcJ	粒径	Hk/HcJ	粒径	Hk/HcJ
No.7	○	-	○	0.967	○	0.970	○	0.903	×	0.328
No.8	○	-	○	0.970	○	0.972	×	0.790	×	0.120
No.9	○	-	○	0.968	○	0.975	×	0.689	×	0.093
No.10	×	-	○	0.965	○	0.973	○	0.897	×	0.241
No.11	×	-	○	0.970	○	0.973	×	0.648	×	0.109
No.12	○	○*	○	0.968	○	0.972	○	0.972	○	0.964
No.13	○	○*	○	0.970	○	0.975	○	0.973	○	0.953
No.14	○	○*	○	0.972	○	0.973	○	0.971	○	0.933
No.15	×	×	○	0.968	○	0.973	○	0.974	○	0.940
No.16	×	×	○	0.968	○	0.974	○	0.974	○	0.934
No.17	○	○*	○	0.970	○	0.974	○	0.972	○	0.935
No.18	×	×	○	0.969	○	0.975	○	0.973	○	0.920
No.19	×	×	○	0.967	○	0.973	○	0.974	○	0.915
No.20	×	×	○	0.968	○	0.972	○	0.973	○	0.924

集積相有無：○は集積相無し、×は集積相有り、*はB集積相と混在

粒径：○は異常粒成長無し、×は異常粒成長有り

【0062】

表4の結果からわかるように、異常粒成長は、B集積相やZr集積相の有無とは無関係に発生する。また、Zrの添加により、Zrの集積相の有無とは無関係に異常粒成長が抑制されていることがわかる。

【0063】

焼結密度は、1020°Cで焼結した場合は、いずれの試料についても7.46～7.49 M g m⁻³であり、真密度：約7.55 M g m⁻³に対し、やや焼結不足である。これに対し、焼結温度が1040°C～1080°Cの場合、いずれの試料についても、焼結密度は7.54～7.57 M g m⁻³に達している。このことから、焼結温度が1020°Cでは焼結不足であり、残留磁束密度が低いことが問題となる。

【0064】

従って、残留磁束密度の低下が問題とならない焼結密度を確保しつつ、異常粒成長や角形比の低下を抑制するためには、Zrを添加していない試料7から11については、好ましい焼結温度は1040°Cの一条件しかないことになる。なお、試料7の角形比は0.9以上あるが、HkおよびHcJの値が小さいため好ましくない。これに対し、Zrを添加した試料12～20については、1080°Cの焼結温度においても異常粒成長の発生や角形比の低下が抑制されており、焼結温度範囲は1040°C～1080°Cと高温側に拡大している。従って、試料12～20は、試料7～11よりも、工業的に安定に製造することができる。

【0065】

次に、図14を参照しながら、B含有率と磁気特性との関係を説明する。図14は試料出証特2004-3081133

7から20の磁気特性をB含有率について整理した結果を示すグラフであり、横軸はB含有率であり、縦軸は、上側が残留磁束密度B_r、下側が保磁力H_{cJ}である。

【0066】

図14からわかるように、Z_rを含まない試料7から11の残留磁束密度のピークは、B含有率が0.96質量%付近にある。これは、B含有率が約0.96質量%を超えると、磁性に寄与しないBリッチ相（Nd_{1.1}Fe₄B₄化合物相）が増加するためである。なお、保磁力はBリッチ相の影響を受けないので、B含有率が約0.96質量%を超えても低下しない。

【0067】

一方、B含有率が約0.96質量%よりも少ないと、Bリッチ相は生成せず、Nd₂Fe₁₇相が析出する。このNd₂Fe₁₇相は軟磁性相（主相は硬磁性相）であるため、Nd₂Fe₁₇相が析出すると保磁力が急激に低下し、また、Nd₂Fe₁₇相の析出によって主相の体積分率が低下するので残留磁束密度も低下する。

【0068】

Z_rを含む試料12～16では、保磁力の値は試料7～11よりも高いものの、B含有率が約0.96質量%よりも小さいと残留磁束密度は試料7～11と同様に低下する。また、残留磁束密度は、B含有率が約0.96質量%を超えると低下し、特に、B含有率が0.98質量%を超えるとZ_rを含まない試料7～11よりも低下量が大きくなる。これは、Z_rを含む試料でBが過剰に存在すると、Z_r－Nd－BまたはZ_r－Fe－BというZ_rを含む硼化物相が析出するためである。すなわち、Z_rの添加は、異常粒成長を抑制することによって間接的に磁気特性を改善するが、磁気特性を直接的に向上する効果はなく、むしろ、B含有率が0.98質量%を超える組成範囲では、残留磁束密度を大幅に低下させることがわかる。

【0069】

Z_r添加に加えて、Gaを極微量（0.04質量%）添加した試料17～20では、B含有率が0.96質量%よりも小さい組成範囲における残留磁束密度の低下や保磁力の低下が解消され、残留磁束密度が最大となるB含有率の範囲が低含有率側に大幅に拡大し、焼結温度範囲も広く且つ磁気特性に優れた焼結磁石が得られる。Z_r添加に加えてGaをさらに添加することによって得られるこの効果は、B含有率が0.95質量%以下において顕著である。

【0070】

なお、図14にはB含有率が0.90質量%以上の結果を示しているが、B含有率が0.85質量%以上あれば、Z_r添加効果およびGa添加効果は認められる。勿論、例示したように、B含有率が0.90質量%以上で0.98質量%以下であることが好ましい。

【0071】

（実験例3）

実験例1と同様の方法で、Nd:22.0質量%、Pr:6.2質量%、Dy:2.0質量%、Co:1.8質量%、Cu:0.10質量%、B:0.94質量%、Ga:0.05質量%、Z_r:X（0～4）質量%、残部:Feおよび不可避不純物の組成を有する焼結磁石を、種々の焼結温度で作製し、磁気特性を評価した。なお、実験例3で作製した焼結磁石の酸素含有率は0.38～0.41質量%の範囲であった。

【0072】

図15は、焼結温度が1060℃および1080℃の2条件について、Z_r含有率と磁気特性との関係を示すグラフである。横軸はZ_r含有率で、縦軸は上から順に、H_k（磁化が残留磁束密度B_rの90%となるときの外部磁界の値）、保磁力H_{cJ}および残留磁束密度B_rである。

【0073】

図15からわかるように、Z_r含有率が0.01質量%という極微量であっても、焼結温度が高い場合の保磁力H_{cJ}を改善する効果が認められる。一方、Z_r含有率が0.3質量%を越えると残留磁化の磁化の低下が顕著となるので、Z_r含有率は0.3質量%以

下に調整することが好ましいことが分かる。

【産業上の利用可能性】

【0074】

本発明によると、保磁力の低下を抑制し、且つ、残留磁束密度を向上させたR-T-B系焼結磁石が得られる。本発明の希土類焼結磁石は、焼結温度のマージンが広いので、工業的に安定に製造することができる。本発明による希土類焼結磁石は、各種モータ、アクチュエータなど高性能化のニーズが高い用途に特に好適に用いられる。

【図面の簡単な説明】

【0075】

【図1】試料1から6の減磁曲線を示す図である。

【図2】試料1と試料4について、焼結温度と磁気特性との関係を示すグラフである。

【図3】試料1を1080℃で焼結した場合の金属組織を偏光顕微鏡で観察した結果を示す写真である。

【図4】試料1を1100℃で焼結した場合の金属組織を偏光顕微鏡で観察した結果を示す写真である。

【図5】試料1を1120℃で焼結した場合の金属組織を偏光顕微鏡で観察した結果を示す写真である。

【図6】試料4を1080℃で焼結した場合の金属組織を偏光顕微鏡で観察した結果を示す写真である。

【図7】試料4を1100℃で焼結した場合の金属組織を偏光顕微鏡で観察した結果を示す写真である。

【図8】試料4を1120℃で焼結した場合の金属組織を偏光顕微鏡で観察した結果を示す写真である。

【図9】試料2の焼結磁石のEPMAによる反射電子像（BEI：各図中の左上）、および、組成像（Nd（図中右上）、B（図中左下）および添加元素Ti（図中右下））を示す図である。

【図10】試料3の焼結磁石のEPMAによる反射電子像（BEI：各図中の左上）、および、組成像（Nd（図中右上）、B（図中左下）および添加元素V（図中右下））を示す図である。

【図11】試料4の焼結磁石のEPMAによる反射電子像（BEI：各図中の左上）、および、組成像（Nd（図中右上）、B（図中左下）および添加元素Zr（図中右下））を示す図である。

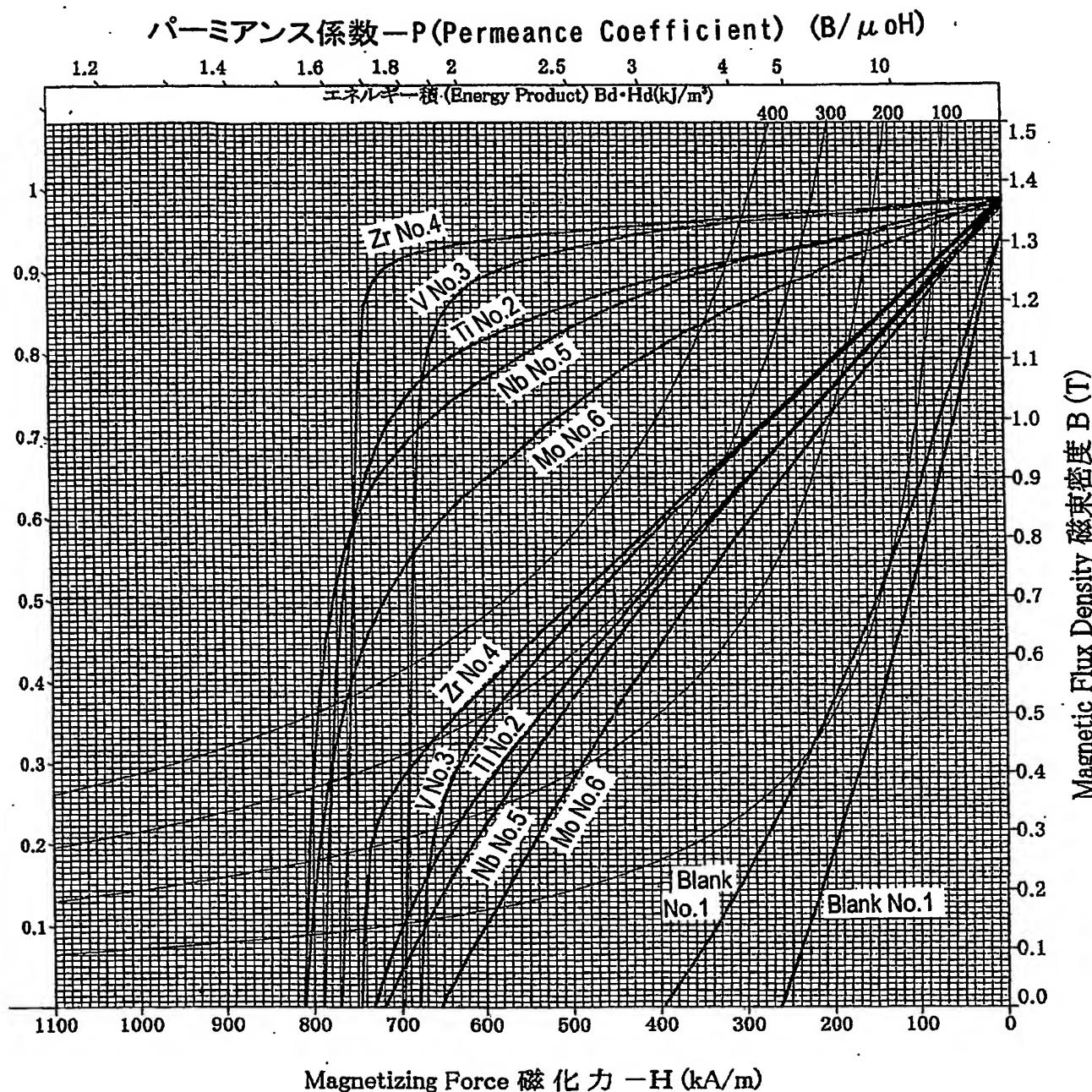
【図12】試料5の焼結磁石のEPMAによる反射電子像（BEI：各図中の左上）、および、組成像（Nd（図中右上）、B（図中左下）および添加元素Nb（図中右下））を示す図である。

【図13】試料6の焼結磁石のEPMAによる反射電子像（BEI：各図中の左上）、および、組成像（Nd（図中右上）、B（図中左下）および添加元素Mo（図中右下））を示す図である。

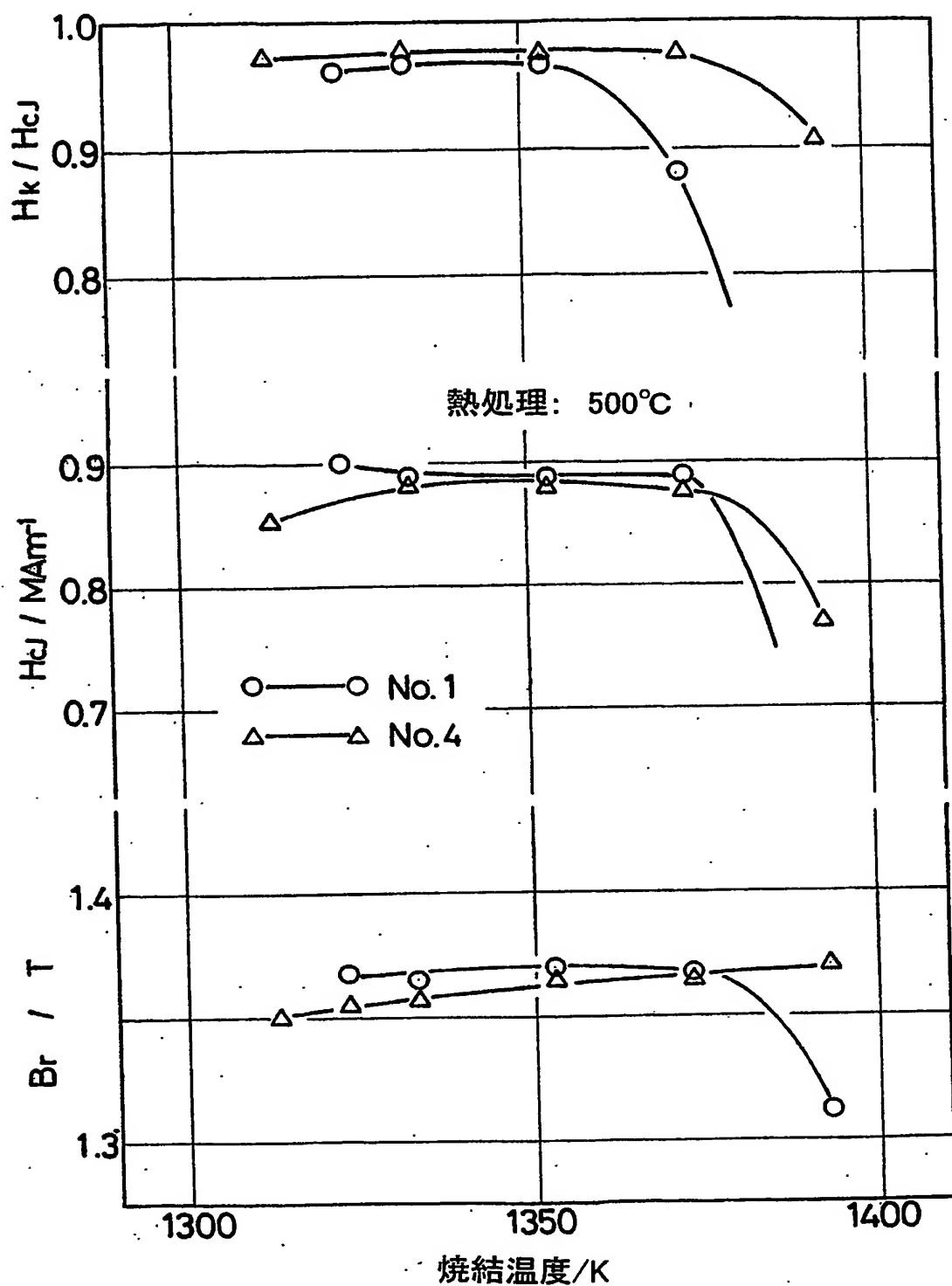
【図14】試料7から20の磁気特性をB含有率について整理した結果を示すグラフであり、横軸はB含有率であり、縦軸は、上側が残留磁束密度Br、下側が保磁力HcJである。

【図15】焼結温度が1060℃および1080℃の2条件について、Zr含有率と磁気特性との関係を示すグラフである。

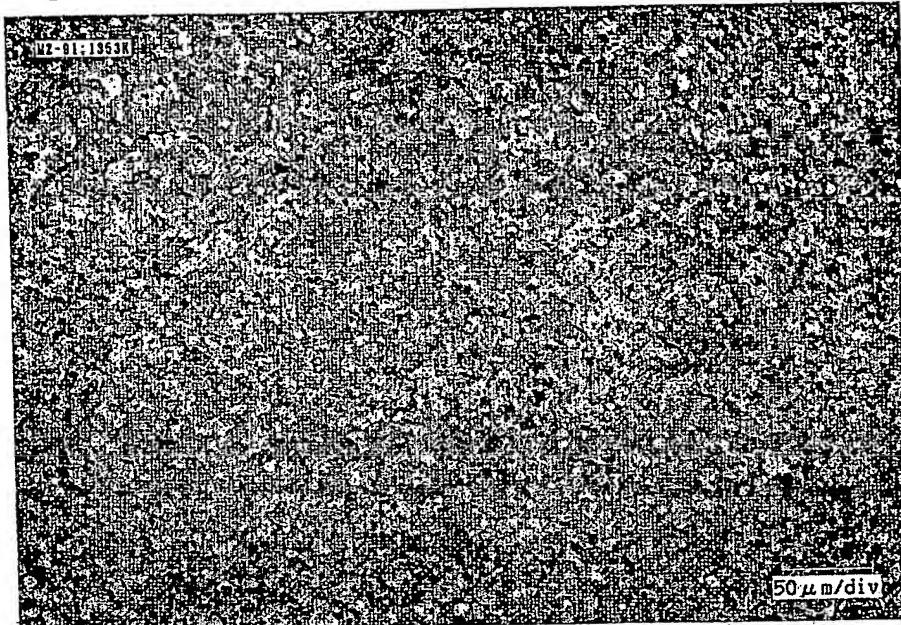
【書類名】図面
【図 1】



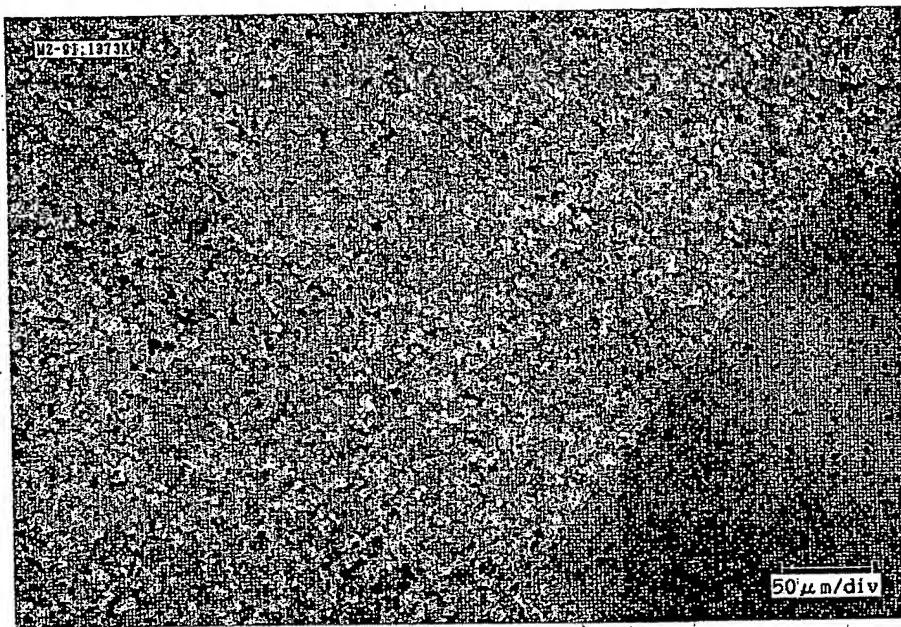
【図2】



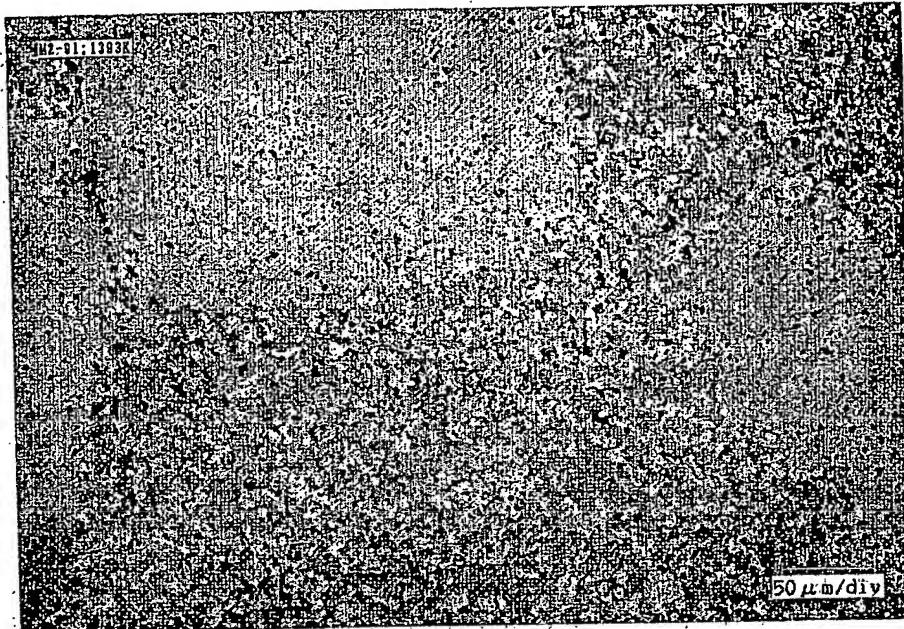
【図 3】



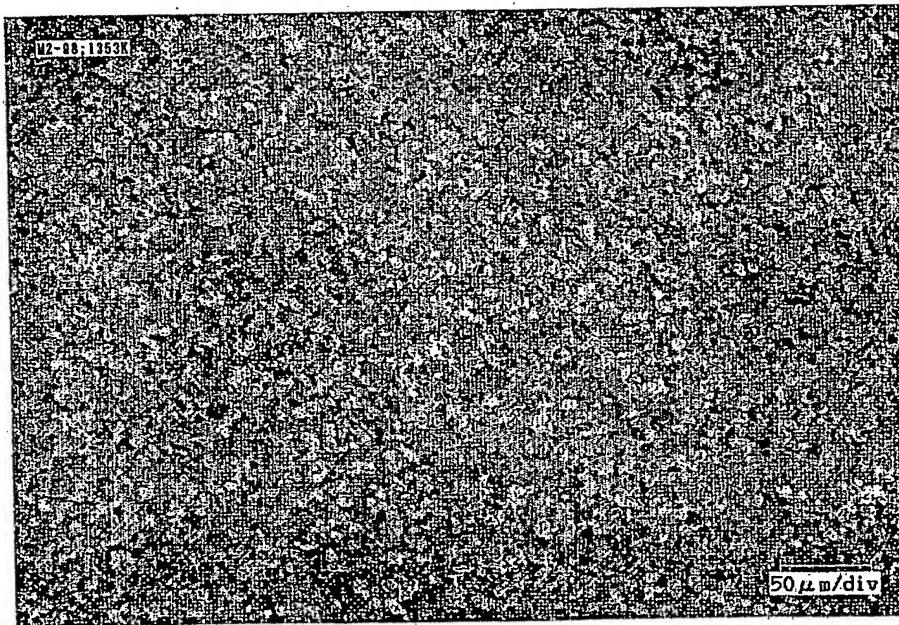
【図 4】



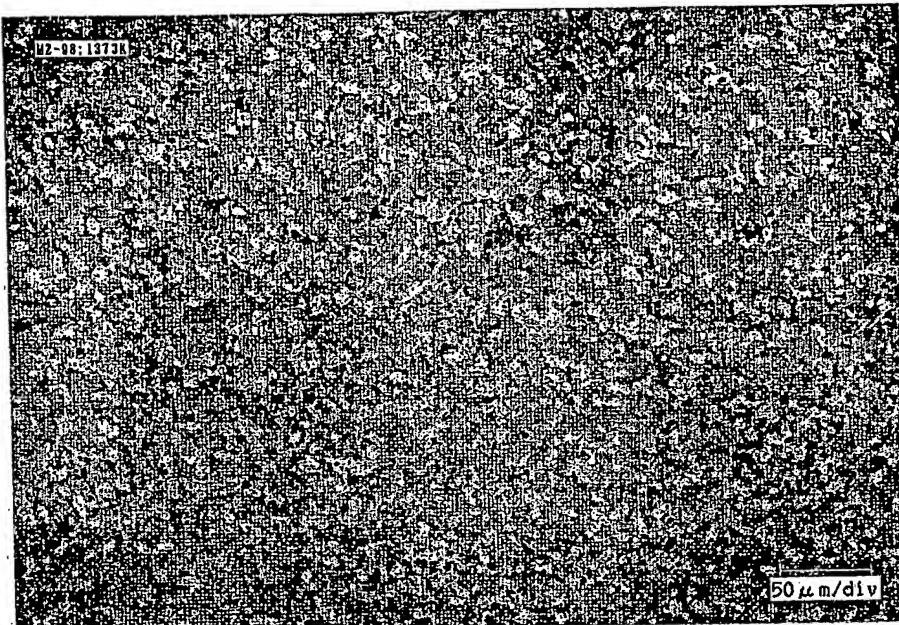
【図5】



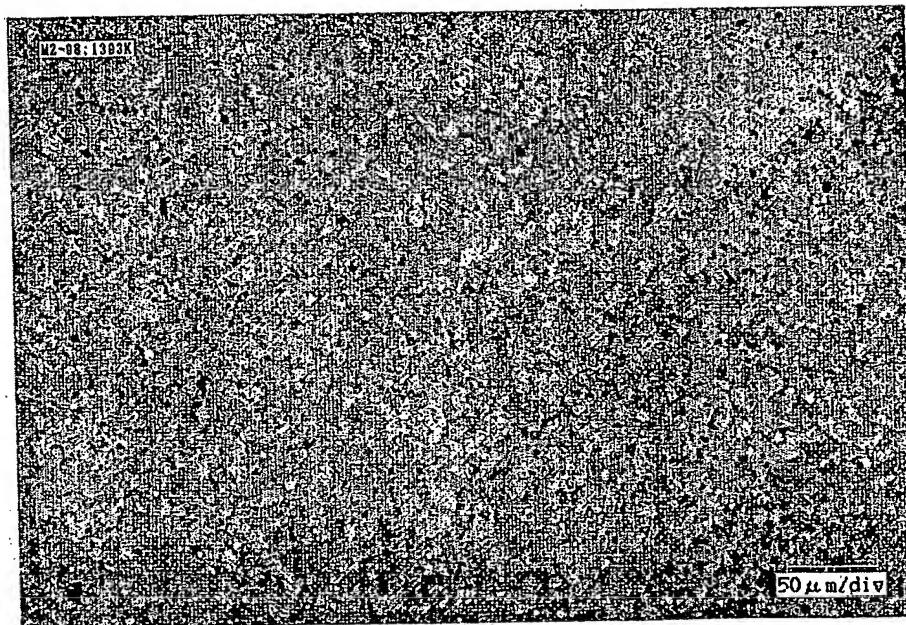
【図6】



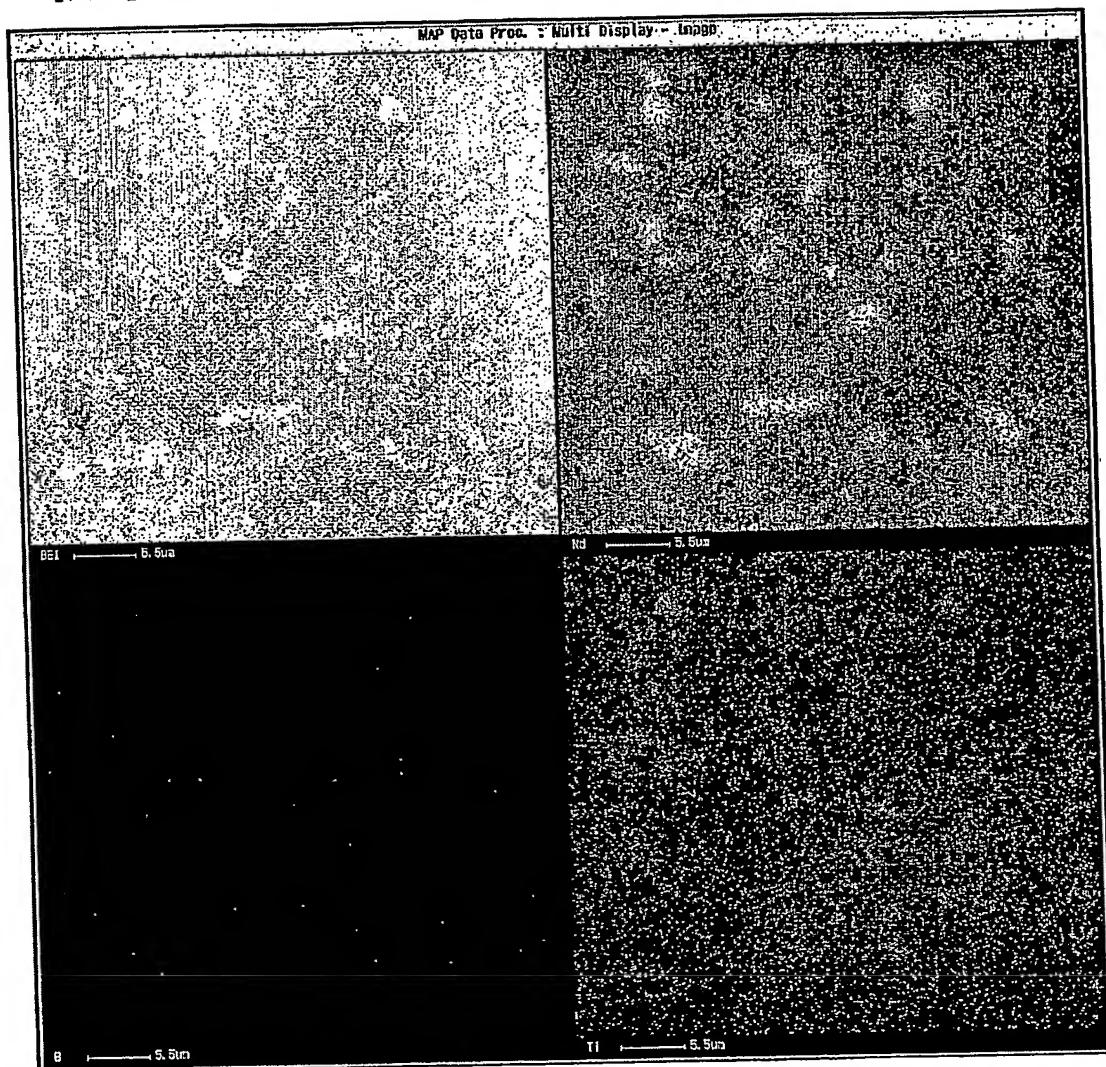
【図7】



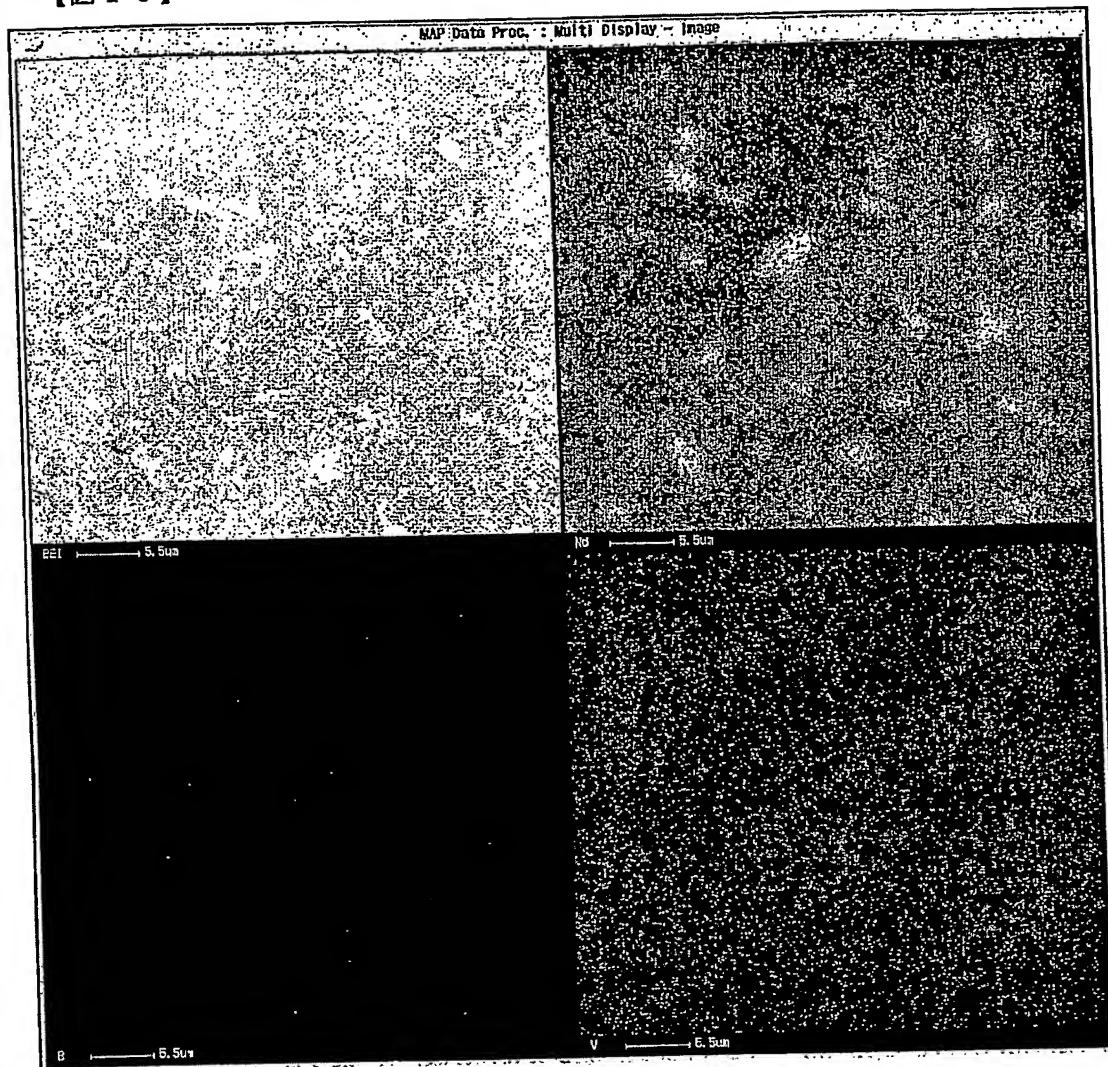
【図8】



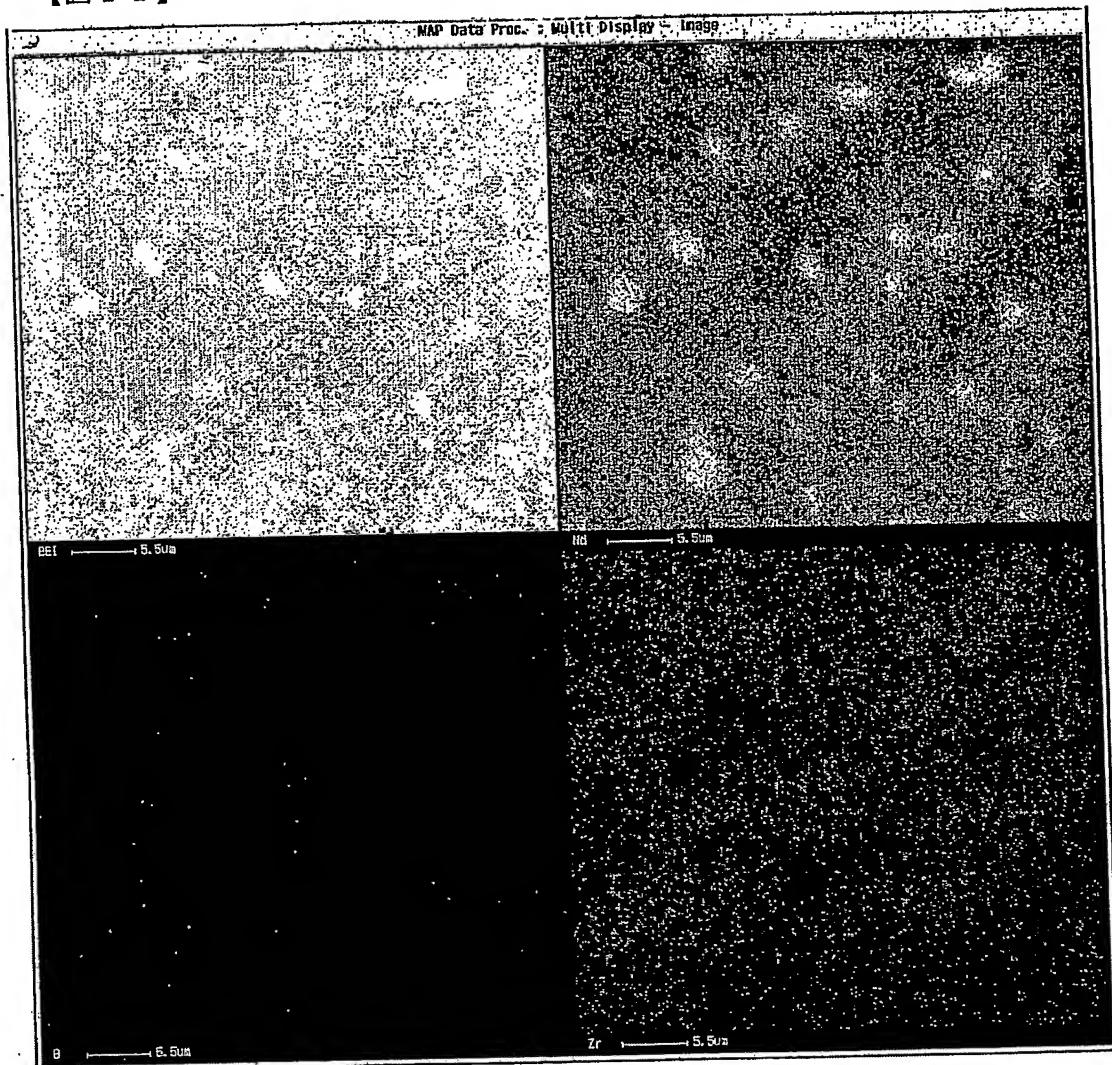
【図9】



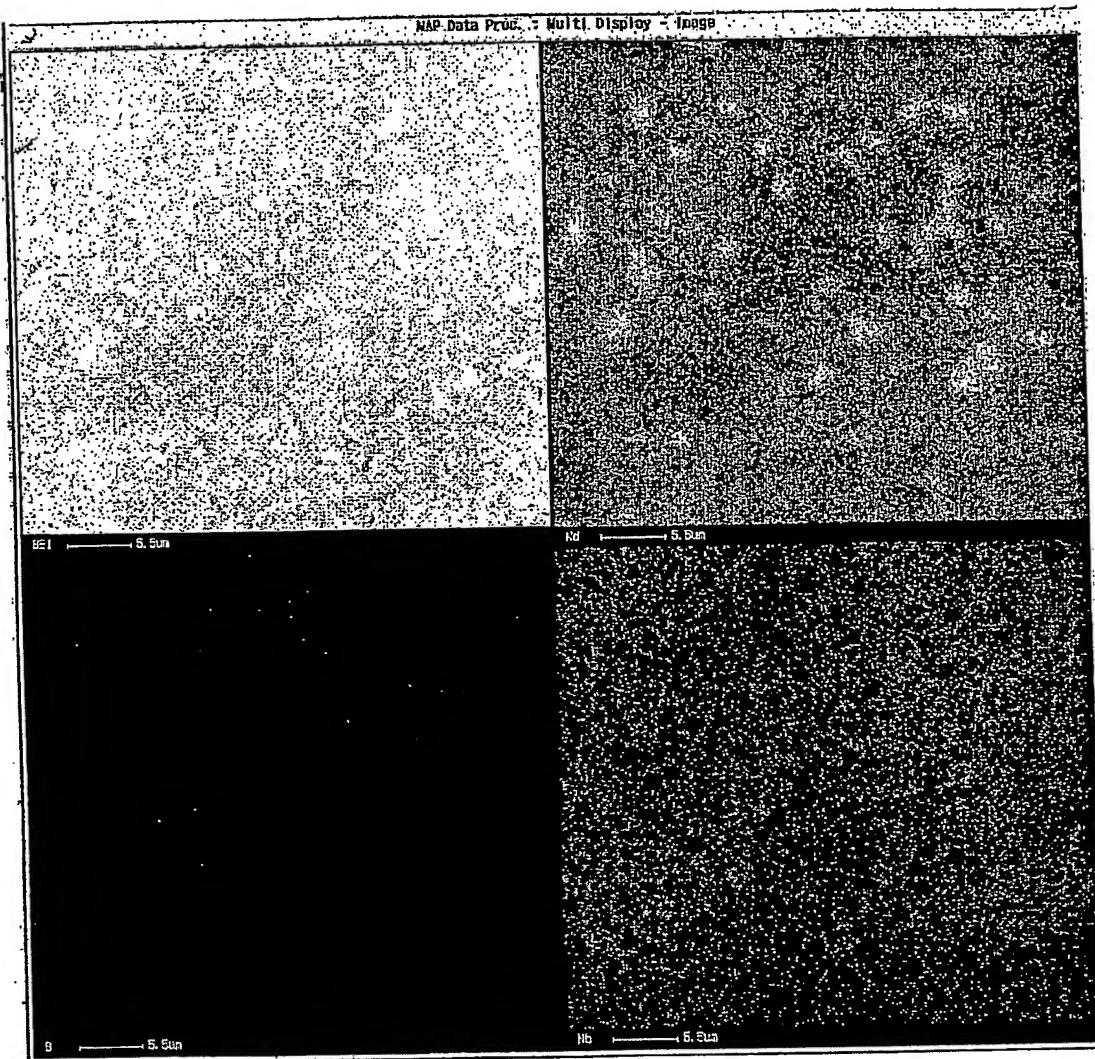
【図10】



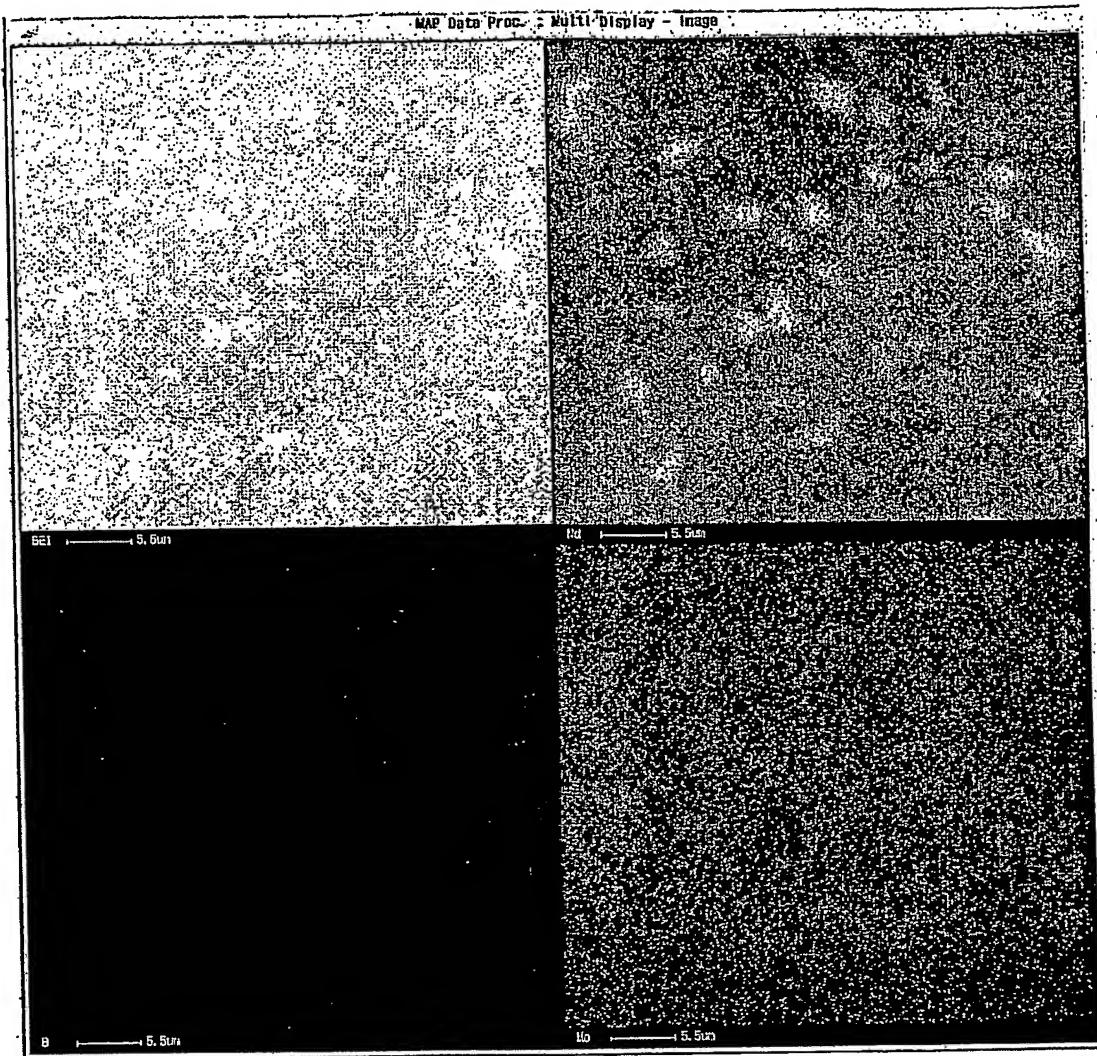
【図11】



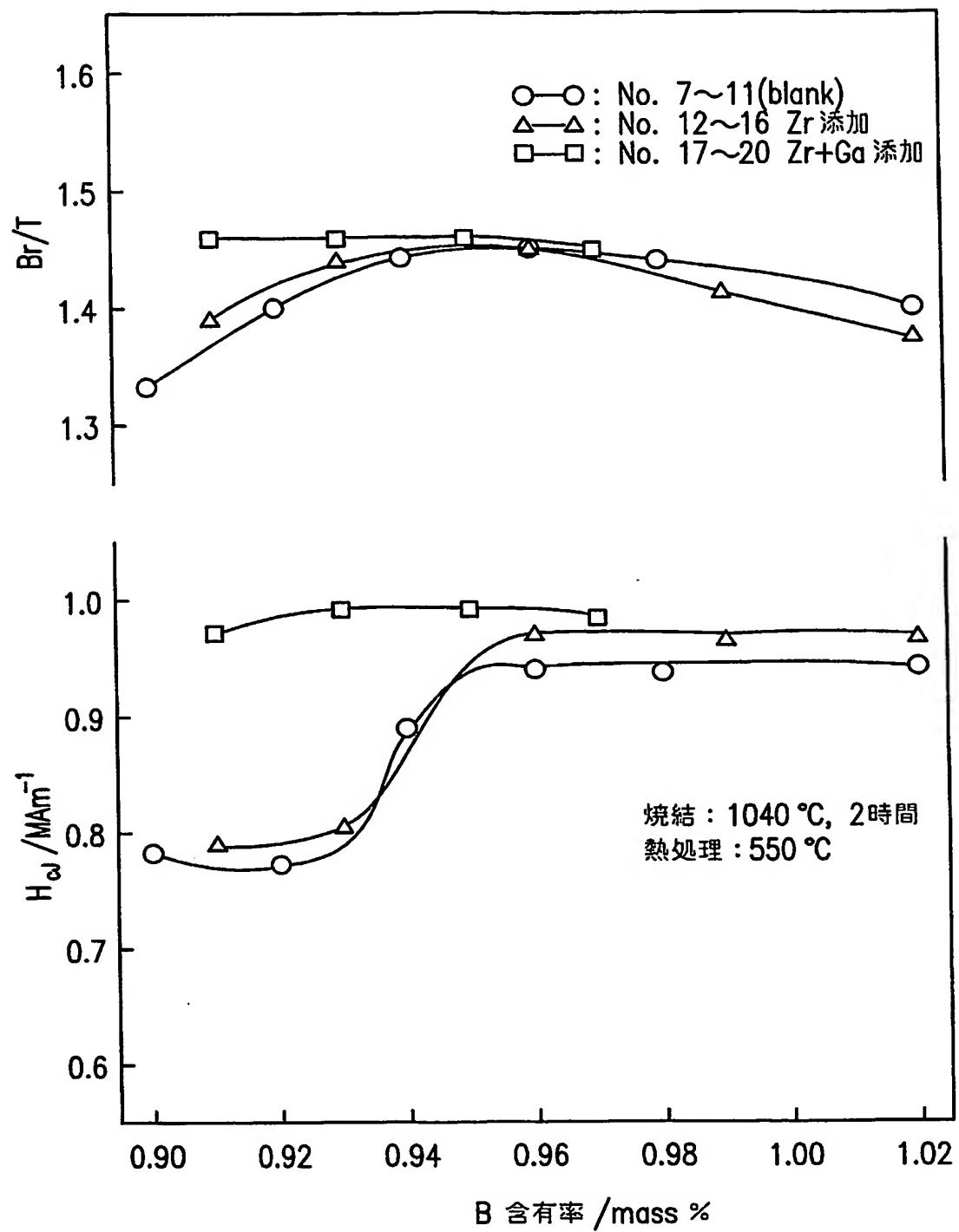
【図12】



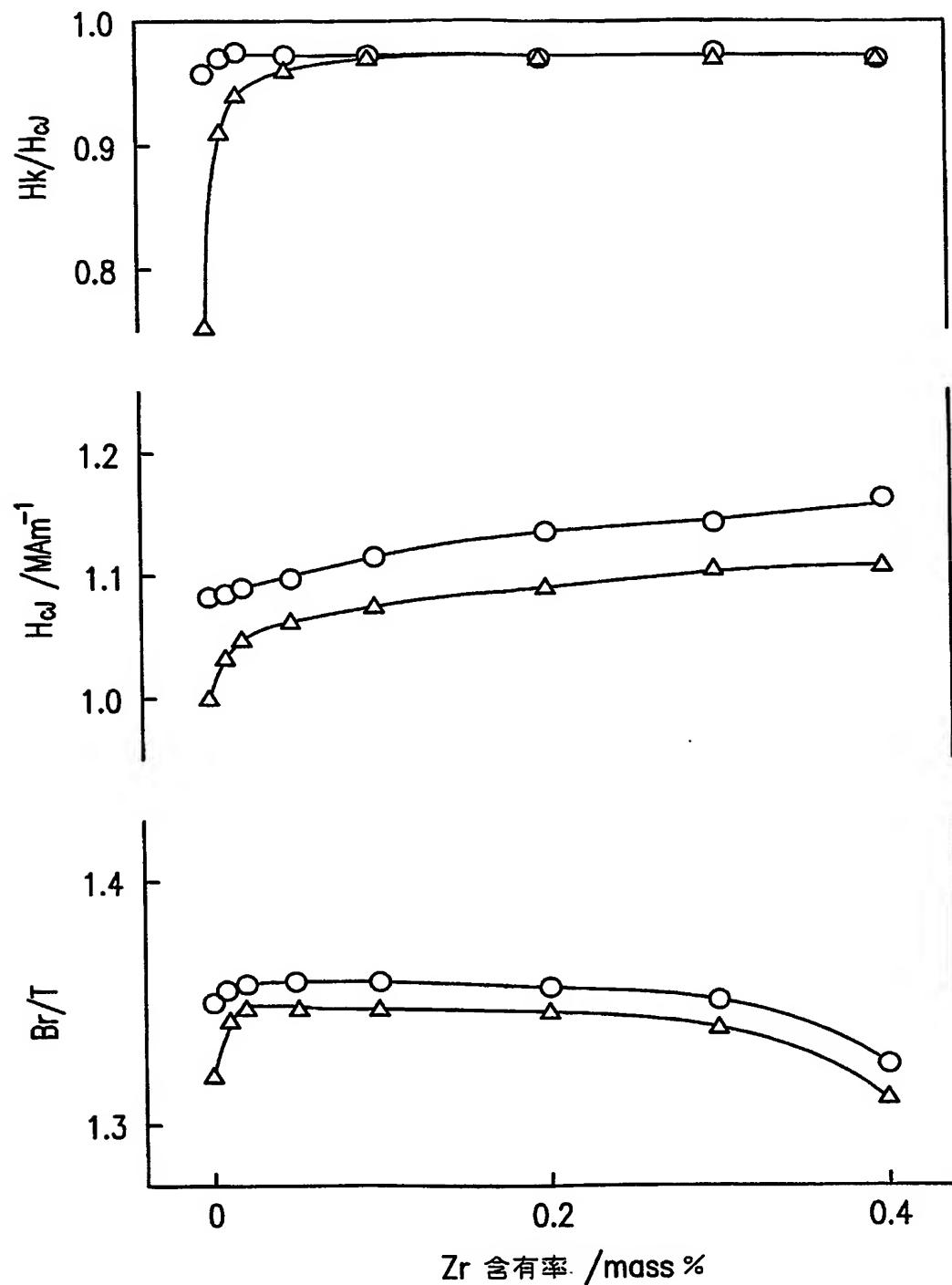
【図13】



【図14】



【図15】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】保磁力の低下を抑制し、且つ、主相の体積比率の低下を抑制することによって残留磁束密度を向上させたR-T-B系焼結磁石を提供する。

【解決手段】主相が $R_2T_{14}B$ 型化合物相を含む希土類焼結磁石であって、27質量%以上32質量%以下の範囲内のR(Nd、Pr、TbおよびDyからなる群から選択される少なくとも1種の希土類元素であって、NdまたはPrの少なくとも一方を必ず含む)と、60質量%以上73質量%以下の範囲内のT(Fe、または、FeとCoとの混合物)と、0.85質量%以上0.98質量%以下の範囲内のQ(B、または、BとCとの混合物であり、質量%の計算においては原子数基準でBに換算される。)と、0質量%超0.3質量%以下のZrと、2.0質量%以下の添加元素M(Al、Cu、Ga、InおよびSnからなる群から選択される少なくとも1種の元素)と、不可避不純物とを含む。

【選択図】図14

特願2003-292194

出願人履歴情報

識別番号 [000183417]

1. 変更年月日 1990年 8月13日
[変更理由] 新規登録
住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番19号
氏 名 住友特殊金属株式会社

2. 変更年月日 2004年 4月 1日
[変更理由] 名称変更
住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番19号
氏 名 株式会社NEOMAX

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.